

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59143272  
PUBLICATION DATE : 16-08-84

APPLICATION DATE : 04-02-83  
APPLICATION NUMBER : 58017745

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : KANBAYASHI MAKOTO;

INT.CL. : H01M 4/52

TITLE : MANUFACTURE OF ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain highly active nickel oxyhydroxide by causing nickel salt solution to act upon solution containing both cadmium and caustic alkali which contains an oxidizing agent.

CONSTITUTION: After 500ml of 12% sodium hypochlorite solution and 200ml of 2mol/l aqueous sodium hydroxide solution are mixed, the temperature of the mixture solution is adjusted to 60°C and aqueous cadmium nitrate solution (1mol/l, 100ml) of the same temperature is added while stirring. After that aqueous nickel nitrate solution (1mol/l, 900ml) is added while continuously stirring. The thus obtained mixture solution, after being aged for one hour while continuously stirring at 60°C, is filtered before the filtration product is washed with water, dried and crushed. After that, the crushed product is caused to pass through a sieve of 200 mesh, thereby obtaining highly active nickel oxyhydroxide ( $\gamma$ -NiOOH) powder used as an active material for an alkaline battery.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-143272

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/52

識別記号

庁内整理番号  
2117-5H

⑭ 公開 昭和59年(1984)8月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ アルカリ電池用活物質の製造方法

守口市京阪本通2丁目18番地三  
洋電機株式会社内

⑯ 特 願 昭58-17745

⑰ 出 願 人 三洋電機株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)2月4日

守口市京阪本通2丁目18番地

⑲ 発 明 者 神林誠

⑳ 代 理 人 弁理士 佐野静夫

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池用活物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ電池に用いるニッケル活物質の製造方法において、酸化剤を含む苛性アルカリにカドミウムを共存させた溶液中、ニッケル塩溶液を作用させて  $\gamma$ -NiOOH を得ることを特徴とするアルカリ電池用活物質の製造方法。

(2) 前記カドミウムはカドミウム塩として、酸化剤を含む苛性アルカリ溶液に添加される特徴請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用活物質の製造方法。

(3) 前記カドミウムは、ニッケルとカドミウム総量に対するモル%以上である特徴請求の範囲第1項または第2項記載のアルカリ電池用活物質の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

アルカリ電池の陽極に使用される活物質、特

に  $\gamma$ -NiOOH の製造方法に関するものである。

(2) 従来技術

アルカリ電池、特に密閉型ニッケル・カドミウム電池のニッケル陽極としては、一般に焼結式極板が採用されている。これは放電率特性、サイクル特性、及び機械的強度などの諸特性が優れている理由によるものであるが、この製法には製造に長時間を要し、製造コストが高く、又工数が多いなどの問題点がある。これに対し、それらの欠点を改良するものとして、ペースト式極板の製法あるいはスポンジ状金属多孔体の孔内に活物質を充填する方式の製造が検討されている。しかし、これらについても活物質の導電性が悪く、十分な性能の極板とするためには導電剤を多量に添加しなければならない。また、製造直後の極板は活性が低く、第1回目の充放電では、水酸化ニッケルの充電効率が悪いため十分な容量が得られないなどの欠点がある。特に初期容量が低いことについては、陰極の充電効率との差が大きくなり、密閉型電池を作る場合に、陽陰両極の充電効率を合わ

せるため化成を行なう必要があるなど、製造工程を複雑にする要因ともなっている。このような欠点の改良方法として、極板製造段階に充電状態の活物質であるオキシ水酸化ニッケル ( $\text{NiOOH}$ ) を添加することが考えられる。その理由は、この物質は導電性があり部分的にはあるが導電材の代用として使用でき、また、充電状態であることから、水酸化ニッケルが初期段階で充電効率が低くても極板性能が維持できるからである。

ところで、このオキシ水酸化ニッケルを化学的に合成する方法としては、①次亜塩素酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの酸化剤を添加した苛性アルカリ溶液中、ニッケル塩溶液を添加混合する方法、②苛性アルカリ溶液とニッケル塩溶液を混合して得られる水酸化物にオゾンを作用させる方法などがあり、①の製法は安価であり製造も容易であるが、電池用活物質として活性度の高いもの、すなわち電気化学的な前処理を施さなくても放電可能なものが得られ、②の製法は電池用活物質として高活性なものが得やすいが、製造装置が高価

である。これを加え、さらに硝酸ニッケル水溶液 ( $1\text{mol/l}$ 、 $900\text{ml}$ ) を攪拌を続けながら、そして  $60^\circ\text{C}$  で攪拌を続けながら1時間加熱した後、ろ過、水洗、乾燥し、粉碎して200メッシュを通す。

#### 実施例 2

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 3 対 97 とし、その他の条件は同一としたもの。

#### 実施例 3

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 1 対 99 とし、その他の条件は同一としたもの。

#### 実施例 4

実施例 1 において、硝酸カドミウムと硝酸ニッケルのモル比を 15 対 85 とし、その他の条件は同一としたもの。

#### 比較例 1

実施例 1 において、硝酸カドミウム溶液と硝酸ニッケル溶液を混合し、この混合溶液を次亜

になり、また製造が難しいという問題点があった。

#### イ 発明の目的

本発明は、アルカリ電池用活物質として活性の高いオキシ水酸化ニッケル ( $\gamma\text{-NiOOH}$ ) を低コストで容易に製造し、化成工程を行わずとも十分な初期容量を持つ極板を得ることを目的とする。

#### ロ 発明の構成

本発明は、アルカリ電池に用いるニッケル活物質の製造方法において、酸化剤を含む苛性アルカリにカドミウムを共存させた溶液中にニッケル塩溶液を作用させることにより、活性の高いオキシ水酸化ニッケルを製造するものである。

#### ハ 実施例

本発明の実施例を以下に示し説明する。

#### 実施例 1

12% 次亜塩素酸ナトリウム溶液  $500\text{ml}$  と  $2\text{mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液  $2000\text{ml}$  とを混合し、その液温を  $60^\circ\text{C}$  とし、同濃度の硝酸カドミウム水溶液 ( $1\text{mol/l}$ 、 $100$

塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液に添加して、その他の条件は同一としたもの。

#### 比較例 2

実施例 1 において、硝酸カドミウムの添加を 0 とし、その他の条件は同一としたもの。

上記実施例 1~4 及び比較例 1~2 によって得た活物質の X 線回折分析の結果を、上述の順に第 1 図乃至第 6 図に示し、 $\gamma\text{-NiOOH}$  と  $\beta\text{-NiOOH}$  のピークには夫々  $\gamma$  及び  $\beta$  の記号を付した。これらの図面より、実施例 1~4 に明らかな  $\gamma\text{-NiOOH}$  のピークが認められた。しかし、カドミウムの添加量が  $1\text{mol}\%$  である第 3 図では  $\gamma\text{-NiOOH}$  のピークは小さくなり、 $\beta\text{-NiOOH}$  のピークが明らかな他の実施例に比較して大きくなっている。このようにカドミウムの添加量の増加に伴ない活性度は高まり、添加量が  $15\text{mol}\%$  を超えると活性度の上昇はなくなる。また、比較例 1~2 では  $\gamma\text{-NiOOH}$  は全くあらわれず総て  $\beta\text{-NiOOH}$  であることを示している。

特開昭59-143272(3)

上記の測定による各種極板の利用率、ハイレート放電による劣化率及び体積効率を第1表に示す。

第 1 表

|      | 利用率<br>測定① | 利用率<br>測定② | 容量劣化率<br>測定③/測定④ | 体積効率<br>測定⑤                          |
|------|------------|------------|------------------|--------------------------------------|
| 実施例1 | 57(%)      | 90(%)      | 70(%)            | 480 $\frac{\text{mAh}}{\text{cm}^3}$ |
| 2    | 51         | 87         | 70               | 490                                  |
| 3    | 32         | 88         | 68               | 490                                  |
| 4    | 60         | 90         | 69               | 470                                  |
| 比較例1 | 16         | 88         | 68               | 490                                  |
| 2    | 8          | 87         | 68               | 490                                  |

表よりわかる様に電池構成直後の放電において実施例1、2、4の極板では50～60%の利用率を示し、 $r-NiOOH$ が存在しない比較例の極板と著しい差を示した。実施例3の極板については他の実施例に対してかなり劣っているが、比較例の極板と比べると2倍以上の利用率を示している。また、その後の充放電においても実施例の極板は、比較例の極板と同等またはそれ以上と優

次に実施例1乃至4、および比較例1、2で得られた活物質を用いて極板を作成し、性能の検査を行った。尚、極板の製法及びその性能測定法は次の通りである。

・活物質粉末と水酸化コバルトの混合物(Co含有率5%)を、テフロンディスパーションを含有したスポンジ状ニッケル基板(孔径50～300 $\mu$ 、多孔度95%、厚さ2.0mm)に充填し、乾燥後500Kg/cm<sup>2</sup>で加圧圧縮して完全極板とした。

・大容量のカドミウム極板を対極として、水酸化カリウムを主成分とする電解液中で容量を測定した(カドミウム陰極は充電状態のものを使用した)。なお測定は次の時点でを行った。

測定①…電池構成後1/100で直ちに放電した時

測定②…測定①の後1/100で15時間充電後1/100で放電した時

測定③…測定②の後1/100で15時間充電後40で放電した時

れた放電性能を示している。体積効率については、カドミウムの添加量が10mol%を越えるとわずかに低下したが、実質的にはほとんど問題にならない。

次に実施例1の活物質を水酸化ニッケルと混合して極板を作り、これを用いた密閉電池を作製した。この電池を組み立て直後1/100で15時間充電し、その後その電池より陰陽極板を取り出し、陰陽極板の容量を測定した。この結果を第2表に示す。

第 2 表

| $r-NiOOH$<br>添加量 | 陽極容量     | 陰極容量      | 陰極容量/陽極容量 |
|------------------|----------|-----------|-----------|
| 0(%)             | 540(mAh) | 1200(mAh) | 2.2       |
| 10               | 570      | 1080      | 1.9       |
| 20               | 600      | 960       | 1.6       |
| 30               | 620      | 930       | 1.5       |

$r-NiOOH$ を添加しなかった陽極を用いたものは、陽極の充電効率が低いとため酸素ガス発生

がおくれ、陰極が極板絶対容量の100%近くまで充電が進んでいることがわかる。電池はこの様な状態で使用されると、過充電時に水素ガスが発生しこの水素ガスは電池内で消費されないため、電池の内部ガス圧が高まる恐れがある。一方 $r-NiOOH$ を添加した陽極を用いたもの、特に20～30%添加した陽極を用いたものは、陽極の充電が適当な速度で進むため、陰極が100%充電される前に酸素発生が起こり、容量比(陰極容量/陽極容量)も適正な値となっている。

尚、合成温度は50～90℃、塩濃度は0.2～4mol/l、アルカリ及び酸化剤は過剰量という条件で目的物は得られた。それ以外の条件でも目的物は得られるが、得られる粉体の物性及び作業性などから上記条件が適当と考えられる。またこの付加条件は本発明の内容を限定するものではない。

#### (一) 発明の効果

本発明により、製造装置に特殊なものを必要とせず、安価な材料を用いて、比較的均質で高価

BEST AVAILABLE COPY

性を活物質を得ることができ、この活物質を極板中に添加することによって、極板の充電効率を向上させ、極板形成後に化成することなく、元だちに電池内に組み込むことを可能とする効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は本発明によって製造された活物質のX線回折図、第5図及び第6図は比較のため製造された活物質のX線回折図である。

出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 佐野 静夫

